

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270707
(43)Date of publication of application : 02.10.2001

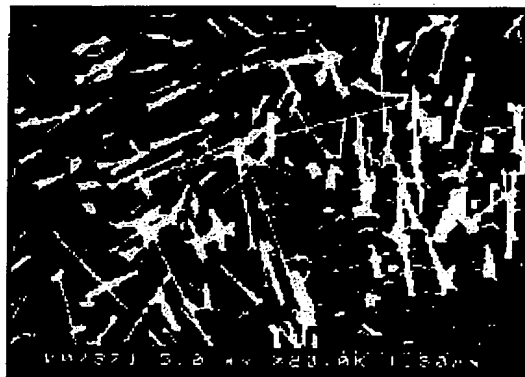
(51)Int.Cl. C01B 21/064
B01J 3/00
B01J 3/06

(21)Application number : 2000-087835 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS
SCIENCE
(22)Date of filing : 28.03.2000 (72)Inventor : YUSA HITOSHI
KURASHIMA KEIJI

(54) BORON NITRIDE NANOTUBE HAVING SP3 BOND AND METHOD FOR PRODUCING THE NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a technique for synthesis of a boron nitride nanotube having improved rigidity and expectable to be useful for applying SP3 bond to the boron nitride nanotube.
SOLUTION: The nanotube containing boron nitride component is produced by heating supercritical nitrogen fluid and a substance containing carbon and boron as constituent elements (e.g. boron carbide) by the radiation with a carbon dioxide gas laser under a high-pressure of ≥ 5 GPa generated by using a diamond anvil cell. The obtained boron nitride nanotube has SP3 bond near the center of the shell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3448638
[Date of registration] 11.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-270707
(P2001-270707A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 B 21/064		C 0 1 B 21/064	B
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	B
3/06		3/06	T

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87835 (P2000-87835)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年11月10日～11月12日 社団法人日本高圧学会主催の「社団法人日本高圧学会第40回高圧討論会」において文書をもって発表

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 遊佐 斉

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術
庁無機材質研究所内

(72) 発明者 倉島 敬次

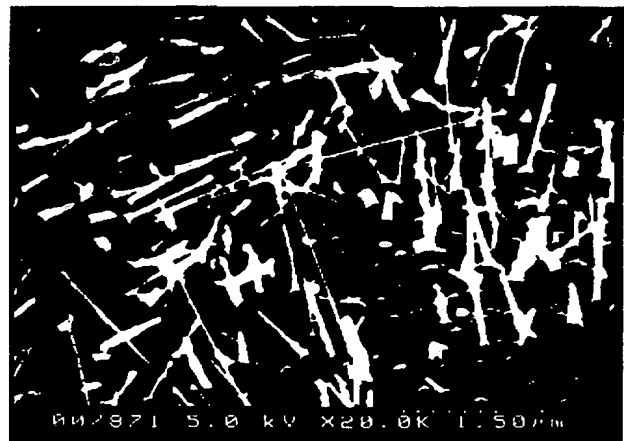
茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術
庁無機材質研究所内

(54) 【発明の名称】 S P₃結合をもつ窒化ホウ素ナノチューブとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化ホウ素ナノチューブに S P₃結合を付与できる可能性があり、より硬質の窒化ホウ素ナノチューブの合成技術を開発する。

【構成】 超臨界窒素流体と炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質 (ボロンカーバイド等) をダイヤモンドアンビルセル装置により 5 G P a 以上の高圧状態で炭酸ガスレーザーを照射し 1 0 0 0 ° C 以上の温度を発生させたときに生成する窒化ホウ素成分をもつナノチューブを製造する。殻の中心近傍部に S P₃結合をもつ窒化ホウ素ナノチューブが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超臨界窒素流体との出発反応物質として炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質を選択してダイヤモンドアンビルセル装置により 5 GPa 以上の高圧状態で炭酸ガスレーザーを該物質に照射し 1000℃以上の温度を発生させて該物質の表面に窒化ホウ素成分をもつナノチューブを生成させることを特徴とする S_P3 結合をもつ窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の製造方法により生成した、般の中心近傍部に S_P3 結合をもつ窒化ホウ素ナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ナノチューブ状の形態をもつ窒化ホウ素 (BN) の製造方法に関するものである。また、既存の低压合成法ではその出現が困難である強固な S_P3 結合を持つ窒化ホウ素ナノチューブに関するものである。

【0002】

【従来技術とその課題】工業技術の発展における集積技術の進歩は、ナノテクノロジーといえる微細合成技術の必要性を産み出した。カーボンナノチューブをその初めとする、ナノメートルサイズの形状を持つ線材は、非常に大きなアスペクト比をもつことから、ナノメートルサイズの電子デバイスや構造材への応用が期待されている。

【0003】窒化ホウ素ナノチューブの合成法としては、低压下で放電により合成する方法があるが、電極等からの不純物を含有する場合があり、問題とされていた。高压下で超臨界窒素流体を反応源としての窒化ホウ素ナノチューブの合成法によれば、純度の点で優れるという利点がある。

【0004】これまでに、立方晶窒化ホウ素を超臨界窒素流体中で融解後、冷却析出させることにより多層型窒化ホウ素ナノチューブが得られたが、純度が高いものの、サイズの的には 100 ナノメートル程度の長さを持つものが少量合成できるのみであった。そのため、よりサイズの長いものを得るための出発物質の選択、温度および圧力条件の最適化が必要である。また、高压下ではグラファイト (S_P2 結合) がダイヤモンド (S_P3 結合) に変わるように、窒化ホウ素ナノチューブに S_P3 結合を付与できる可能性があり、より硬質の窒化ホウ素ナノチューブの合成技術を開発する必要があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、超臨界窒素流体との出発反応物質として炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質 (ボロンカーバイド等) を選択し超高温高圧力下で存在する超臨界窒素流体と反応させて該物質の表面に窒化ホウ素成分をもつナノチューブを生成させる製造方法を提供す

る。

【0006】この発明の製造方法において、従来より 50 倍も長い、最大 5 ミクロンの長さをもつ窒化ホウ素ナノチューブの合成が可能であり、また中心部に S_P3 結合を持つ新規な窒化ホウ素ナノチューブの合成が可能である。

【0007】本発明による窒化ホウ素ナノチューブ製造方法は、ダイヤモンドアンビルセル装置の試料室に炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質を液体窒素とともに封じ込め、装置に荷重をかけ 5 GPa 以上の圧力を試料室に発生させた後、炭酸ガスレーザーを試料表面に照射し、その表面に 1000℃以上の温度を発生させる。

【0008】それにより、出発試料が超臨界窒素流体と反応し、窒化ホウ素成分と炭素成分に分解する。その過程で、BN ナノチューブが生成する。この過程により製造された窒化ホウ素ナノチューブは、高压下においてその発現が容易となる S_P3 結合を含む点がその特徴となる。これらは、既存のナノチューブより構造的に強固であると思われる。炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質としては、ボロンカーバイドが挙げられるが、その他に、BC₃やBC₂N等の物質も使用可能である。

【0009】高压下での窒化ホウ素ナノチューブの製造方法としては、以前に、立方晶窒化ホウ素を出発試料にした方法があったが、本発明の製造方法では、炭素をその成分の一部にもつボロンカーバイドを出発試料にすることができる。本発明の製造方法によれば、格段にサイズが大きなナノチューブが合成でき、かつ高効率に得られることが確かめられた。本発明の製造方法によって合成された窒化ホウ素ナノチューブは、その形状および長さから走査型プローブ顕微鏡の探針等に対する需要がでてくると考えられる。

【0010】

【実施例】実施例 1

図 1 は、実施例において用いる製造装置の概略側面を示す概念図である。また、図 2 は、図 1 の装置の拡大斜視図である。これらのダイヤモンドセル装置自体は公知のものである。まず、炭素とホウ素をその構成元素に持つ物質として、塊状のボロンカーバイド単結晶を粉碎し、100 ミクロン角、20 ミクロン厚に整形した試料 1 をダイヤモンドアンビルセル 2 中に入れ、ダイヤモンドアンビルセル 2 とガスケット 3 によって形成される試料室 4 に -196℃で液体窒素を封入し、ダイヤモンドアンビルセル 2 によって 15 GPa の圧力を試料 1 にかけた。

【0011】その後、試料 1 に 100 W の炭酸ガスレーザーを用いて 100 ミクロンのサイズにレンズにより集光したレーザービーム 5 を照射し、ボロンカーバイド試料 1 の表面に 3000 K の温度を発生させ、加熱により同時に生じた超臨界窒素 6 の流体とボロンカーバイド試料 1 の表面が窒化ホウ素および炭素に分解反応する過程

により窒化ホウ素ナノチューブをボロンカーバイド試料 1 の結晶表面に 10 平方ミクロンあたり 100 本程度成長させ、急冷後減圧して試料を回収した。

【0012】図 3 は、実施例 1 の方法により生成した窒化ホウ素ナノチューブの形状を示す高分解能走査電子顕微鏡写真である。また、図 4 は、生成した窒化ホウ素ナノチューブの形状を示す透過型電子顕微鏡写真と電子線エネルギー損失スペクトルを示すグラフである。

【0013】これらの高分解能走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、電子線エネルギー損失スペクトルおよび、電子線回折により、生成したナノチューブの形状は、1 ～ 5 ミクロンと長いこと、10 nm ～ 100 nm 程度の

多様な太さをもつこと、および殻の中心近傍に SP_3 の結合を持つことを確認した。

【図面の簡単な説明】

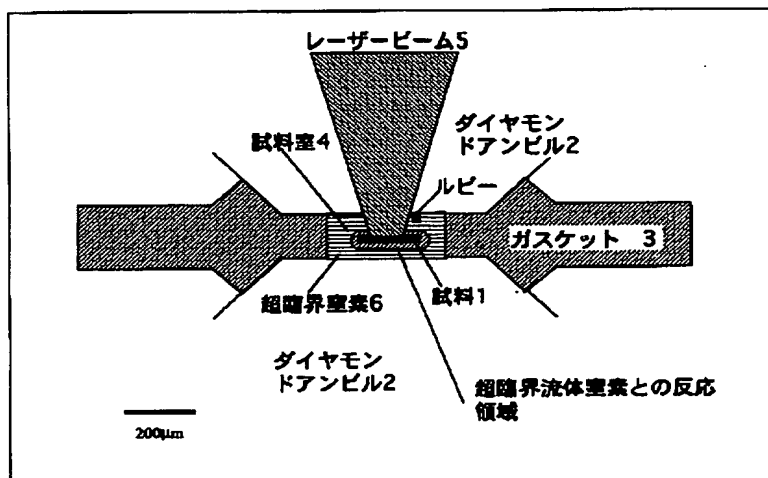
【図 1】図 1 は、本発明の窒化ホウ素ナノチューブの製造に用いる製造装置の概略側面を示す概念図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の装置の拡大斜視図である。

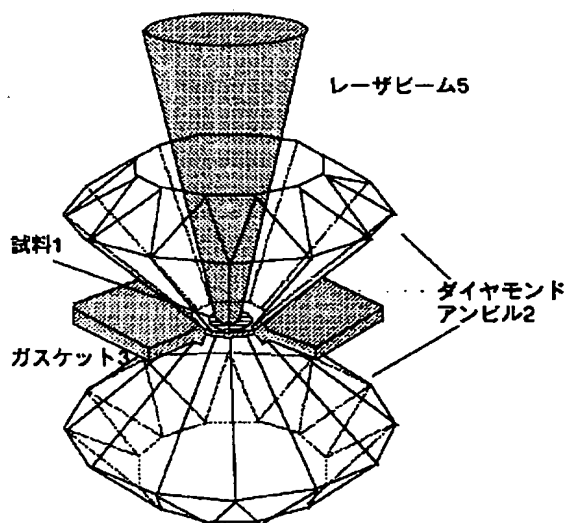
【図 3】図 3 は、実施例 1 の方法により生成した窒化ホウ素ナノチューブの形状を示す図面代用の高分解能走査電子顕微鏡写真である。

10 【図 4】図 4 は、生成した窒化ホウ素ナノチューブの形状を示す図面代用の透過型電子顕微鏡写真と電子線エネルギー損失スペクトルを示すグラフである。

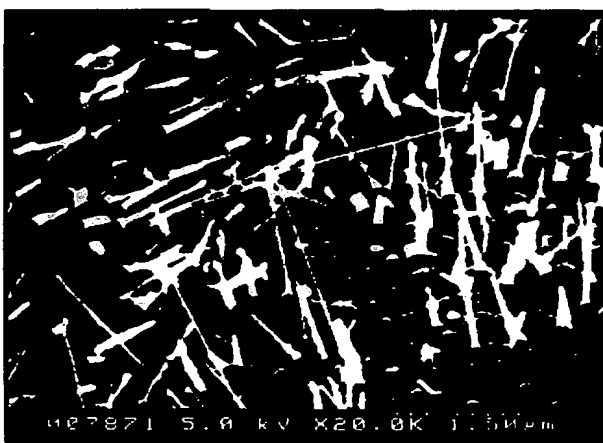
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

